

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-161589

(43)Date of publication of application : 23.06.1995

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

H01B 1/20

(21)Application number : 05-339729

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC

(22)Date of filing : 06.12.1993

(72)Inventor : SAITO KAZUO
HAGIWARA ATSUSHI
OKAMOTO TOSHIJI

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electric double-layer capacitor, wherein conventional defects are overcome, the internal resistance is low, the low internal resistance is not changed even if discharging is overlapped, and the long life is provided.

CONSTITUTION: This electric double-layer capacitor is related to the electric double-layer capacitor, which is constituted by bonding polarizing electrodes on one surface or both surfaces of a conductive material by using a conductive bonding agent. Therefore, the polarizing electrode is mainly formed of carbon material comprising carbon, noncrystalline carbon and expanded graphite. As the conductive bonding agent, the bonding agent mainly comprising a resin and expanded graphite is used. Or the polarizing electrode is formed of a carbon material mainly comprising the activated carbon, the noncrystalline carbon and the expanded graphite; and the conductive bonding agent, the bonding agent chiefly comprising the resin and the expanded graphite is used.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-161589

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058				
H 0 1 B 1/20	D	9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A
		9375-5E		3 0 1 B
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 18 頁)				

(21) 出願番号	特願平5-339729	(71) 出願人	000004374 日清紡績株式会社 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月6日	(72) 発明者	斉藤 一夫 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	萩原 敦 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	岡本 利治 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 小林 雅人 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【目的】 従来の欠点を克服し、内部抵抗が低く且つ放電を重ねてもこの低い内部抵抗の変化がなく長寿命の電気二重層キャパシタを提供する。

【構成】 本発明の電気二重層キャパシタは、導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成したことを特徴とするか、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とするか、或いは、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成すると共に、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】 導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】 導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成すると共に、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】 導電材料が液体不透過性のものである請求項 1乃至3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】 活性炭が粉末状、粒状、繊維状のものである請求項 1又は3に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】 非晶質炭素材料が、ポリカルボジイミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を非酸化性雰囲気下で焼成することにより得られるものである請求項 1又は3に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 7】 炭素材が、主としてポリカルボジイミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等の非酸化性雰囲気下で焼成することにより非晶質炭素材料となる熱硬化性樹脂、活性炭及び膨張黒鉛よりなる混合物を、非酸化性雰囲気下で焼成することにより得られるものである請求項 1又は3に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 8】 炭素材における活性炭と膨張黒鉛の比率が、活性炭の100重量部に対して膨張黒鉛が0.01~100.0重量部である請求項 7に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 9】 炭素材における活性炭と非酸化性雰囲気下で焼成することにより非晶質炭素材料となる熱硬化性樹脂の比率が、活性炭の100重量部に対して熱硬化性樹脂が0.5~100.0重量部である請求項 7に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 10】 樹脂が、ポリカルボジイミド、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ピッチ、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、イソブチレン-1プロペン共重合体、ブタジエンゴム、スチレンゴム、シリコンゴム、エチレ

ンプロピレンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、ふっ素ゴム、ポリビニルブチラール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピル-メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースより選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項 2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 11】 導電性接着剤が、溶媒を含んでなるものである請求項 2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 12】 溶媒が、トルエン、アセトン、水、メタノール、エタノール、プロパノール、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ブromクロロメタン、ジアセトン、ジメチルホルムアミド、エチルエーテル、クレゾール、キシレン、クロロホルム、ブタノール、ジメチルエーテルより選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項 11に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 13】 導電性接着剤における樹脂及び膨張黒鉛の比率が、樹脂の100重量部に対して膨張黒鉛が0.01~500.0重量部である請求項 2に記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気二重層キャパシタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電気二重層キャパシタは、小型で大容量のキャパシタとしてマイコンのメモリ等のバックアップ電源として用いられているが、現在商品化されている電気二重層キャパシタは、内部抵抗が高いためにせいぜい数mA程度までの放電電しかできず、従って、内部抵抗の低く、数A~数百Aの大電流を瞬時に放電することのできる電気二重層キャパシタの開発が望まれているのが現状である。

【0003】 従来より、電気二重層キャパシタ用の分極性電極については、大電流を放電することのできる分極性電極を提供するためにさまざまな提案がなされており、例えば、活性炭粉末を電解液と混合してペースト状にしたもの (特開平1-102914号公報参照) や、活性炭炭繊維 (特開平3-141629号公報参照) 又はブロック状のカーボフォームを焼活したもの (特開平3-141629号公報参照)、或いは、バインディングとしてポリエチレン、ポリプロピレンを用いたもの (特開平4-22062号公報参照) や、ポリアセチレン等のポリマーを用いたもの (特開平4-288361号公報参照) の使用が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記活性炭や活性炭炭繊維を用いた分極性電極には、活性炭炭土の接触が弱いため内部抵抗が高くなったり、活性は、粉落ちや繊維の脱落による容量の低下といった問題があ

り、上記ブロック状のカーボンフォームを賦活することによって得た分極性電極では、内部抵抗の低下や粉落ち等の問題は解決できるものの、賦活が表面にとどまって内部まで十分に行われないため、単位体積又は単位重量当たりの静電容量を大きくすることが困難という難点がある。又、バインダにポリエチレン、ポリプロピレン等を用いたものは、活性炭の吸着性能の低下が著しく、ポリアセンを用いたものはポリアセンの導電性が低いために内部抵抗が高く、更に、ポリアセンは耐薬品性が低く、サイクル寿命が短いという欠点があり、改善が望まれている。

【0005】又、内部抵抗を下げることを意図して、グラファイト粉末或いは金属粉末を導電化剤として電極に混入することも考えられ、グラファイト粉末は、充放電の際、層間にイオンをインターカレーションする性質を持っており、このインターカレーションの繰り返しによりグラファイトが崩壊を起こすため、実際には使用することができず、金属粉末は、一部の高価な貴金属を除き、強酸、強アルカリの電解液中でイオン化して電解液中に溶出してしまい、やはり実際には使用することができない。

【0006】更に、ガラス状炭素等の液体不透過性の導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着することも提案されてきて、このような導電性接着剤に用いられている導電性フィラーとしては、例えば、特開平 5-074658号公報ではグラッシカーボン、黒鉛粉末、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト短繊維が挙げられているが、グラッシカーボンは導電性が低いといった欠点があり、黒鉛粉末、グラファイト短繊維では、充放電の際に層間にイオンをインターカレーションする性質を持っており、このインターカレーションの繰り返しによりグラファイトは崩壊を起こし、導電フィラーとして実際には使用することができず、又、ケッチェンブラックは高価であり、アセチレンブラックはかさ高く、単位体積当たりに入込できる量が少なくなってしまうという欠点があった。

【0007】本発明は、上記従来の欠点を克服し、内部抵抗が低く且つ放電を重ねてもこの低い内部抵抗の変化がなく長寿命の電気二重層キャパシタを提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を解決するために本発明が採用した電気二重層キャパシタは、導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成したことを特徴とするが、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とするが、或い

は、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成すると共に、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とするものである。

【0009】即ち、本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、膨張黒鉛は十分に層間が開いているので、充放電を繰り返してもインターカレーションによる層間の膨張収縮を起こさないという特性を有しており、膨張黒鉛を含有している分極性電極や導電性接着剤は、充放電の繰り返しを行っても層間化合物の生成による形状の崩壊がなく、従って内部抵抗の低下がなく、しかも長寿命で高出力の電気二重層キャパシタができるのではないかとする着想を得、更に研究を続けた結果、本発明を完成させたものである。

【0010】以下に本発明を具体的に説明する。

【0011】本発明の電気二重層キャパシタは、上記のとおり、液体不透過性の導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成されるタイプのものであるので、まず、この分極性電極に

ついて説明する。

【0012】本発明で使用する分極性電極は、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成されるものであり、これらのうちの活性炭としては、オガ屑、椰子がらの天然植物、又は、石炭、石油等から得られる芳香族多環化合物、或いは、フェノール系、アクリル系、芳香族ポリアミド系、セルロース系等の合成樹脂を炭化し、常法により賦活したものを挙げることができるが、特に限定はされない。又、上記活性炭の形状としては、粉末状、粒状、繊維状等の任意のものを挙げることができ、その比表面積も特に限定されないが、 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

【0013】又、前記非晶質炭素（従来技術におけるバインダに相当する）は、例えば熱硬化性樹脂を非酸化性雰囲気中で焼成したものであり、従来より公知の炭素材である。非晶質炭素を製造するための原料となる熱硬化性樹脂としては、ポリカルボジメチル樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、特に限定されない。

【0014】残る成分である膨張黒鉛も従来より公知のものであり、天然の薄片状黒鉛に濃硝酸と濃硫酸の混酸、及び、塩素酸カリウム、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム等の強力な酸化剤を併用して湿式酸化し、この湿式酸化した黒鉛を 90°C 以上の高温で急熱することにより黒鉛の層間に含まれていた酸化剤を分解し、 50°C から 300°C 付近に層間を膨張させた黒鉛であり、本発明ではその粉末を使用する。

【0015】上記活性炭と膨張黒鉛との量比は、目的とする分極性電極の物性等により決定すればよいが、例えば、活性炭 100 重量部に対して膨張黒鉛粉末を 0、0.1~100.0 重量部、好ましくは、0.1~50.0 重量

部使用するという範囲を挙げることができる。

【0016】又、活性炭と非晶質炭素となる樹脂との量比も、目的とする分極性電極の物性等により決定すればよいが例えば、活性炭100重量部に対して非晶質炭素となる樹脂を0.5〜100重量部、好ましくは、1〜50重量部使用するという範囲を挙げることができる。

【0017】本発明で使用する前記分極性電極は、以下に説明する方法により、その主成分たる活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛粉末を複合することにより製造される。即ち、まず、前記活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛粉末を混合して活性炭混合物を得るものであり、この混合工程では、通常の工業的な混合方法、例えば、攪拌棒、ニーダー、ボールミル、サンダルミル、ミキサー、スタティックミキサ、リボンミキサー等による方法を採用することができる。

【0018】次に、この活性炭混合物を、必要に応じ所定の大きさに成型するのであって、この成型工程は、加圧成型、静水圧成型、押し出し成型、射出成型、ベルトプレス、プレス加熱、ロールプレスなど従来公知の方法によって行うことができる。

【0019】上記のようにして得られた成型体を次に焼成する。この焼成工程は、従来公知のいずれの方法によってもよく、例えば、真空、或いはアルゴン、窒素等の非酸化性雰囲気下で行うことができる。尚、この工程での焼成温度に上限はないが、600〜3000℃、好ましくは、700〜1500℃で行うことが望ましく、3000度より高い温度での焼成は焼却炉の酸化消耗が激しくなり現実的ではなく、600度より低い温度での焼成では電極の内部抵抗が高くなり容量が低下する。

【0020】このようにして得られた本発明の分極性電極は、そのまま或いは適宜に裁断することにより、電気二重層キャパシタ用の分極性電極として使用することができる。

【0021】このようにして製造された本発明の分極性電極を、以下に説明する導電性接着剤を用いて接着する。即ち、本発明で用いられる導電性接着剤は、主として、すでに説明した膨張黒鉛及び樹脂よりなるものであり、これらの内の樹脂成分としては、ポリカルボジミド、フェノール樹脂、フuran樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ABS樹脂、ポリエチレン・サルフェート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ビッチ、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、イソブチレンイソプレン共重合体ゴム、ブタジエンゴム、スチレンゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、ふっ素ゴム、ポリビニルブチラール、メチルセルロース、ヒド

ロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースより選ばれた1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0022】又、上記導電性接着剤は、必要に応じ溶媒を含んでいてもよく、この溶媒成分としては、トルエン、アセトン、水、メタノール、エタノール、プロパノール、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ブロムクロロメタン、ジアセトン、ジメチルホルムアミド、エチルエーテル、クレゾール、キシレン、クロロホルム、ブタノール、ジメチルエーテルより選ばれた1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0023】尚、上記導電性接着剤における、膨張黒鉛粉末、樹脂及び溶媒の量比は、目的による適宜決定すればよいが、例えば、樹脂100重量部に対して、膨張黒鉛粉末を0.01〜5000重量部、溶媒を0〜200重量部という範囲を挙げることができる。

【0024】本発明では、上記分極性電極を、上記導電性接着剤を用いて導電材料に接着することにより、目的とする電気二重層キャパシタを製造するものであり、この際、更に適当な温度で熱処理を行ってもよいし、或いは熱プレスを行ってもよい。尚、本発明で用いられる導電材料としては、ガラス状炭素、導電性ゴム、導電性プラスチック等の液体不透過性の素材を例示することができる。

【0025】又、本発明では、上記分極性電極を、上記説明した導電性接着剤以外の導電性接着剤を用いて導電材料に接着してもよいし、上記説明した分極性電極以外の分極性電極を、上記説明した導電性接着剤を用いて導電材料に接着してもよい。

【0026】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0027】実施例1

ポリカルボジミド樹脂粉末 (平均粒径10 μ m)、膨張黒鉛粉末 (平均粒径8 μ m) 及び活性炭粉末 (平均粒径10 μ m、比表面積1800 m^2/g) を混合した。その組成を表1に示す。この活性炭混合物をボールミルで24時間混合した。その後、内寸が50mm角の型枠に入れ、100℃で30分間、30 kg/cm^2 の圧力で加圧成形し、この成型物を窒素ガス雰囲気下で900℃まで焼成して、厚み1mmの板状電極を作製した。

【0028】次に膨張黒鉛粉末 (平均粒径10 μ m)、ポリカルボジミド樹脂粉末 (平均粒径10 μ m) 及び水を混合し、導電性接着剤を作製した。その組成を表2に示す。

【表1】

番号	活性炭	ポリカルボジミド樹脂	膨張黒鉛
電極1	100	0.5	0.01
電極2	100	0.5	1000
電極3	100	100	0.01
電極4	100	100	1000

【表2】

番号	ポリカルボジミド樹脂	膨張黒鉛	溶媒
接着剤1	100	0.01	10
接着剤2	100	0.01	200
接着剤3	100	5000	10
接着剤4	100	5000	200

【0029】導電材料としてガラス状炭素（日清紡績製）を用い、表3に示す組み合わせで導電材料と上記分極性電極とを上記導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着品を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート*

20%溶液を真空浸して、電気二重層キャパシタを作製した。1kHz、10mAの定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より等価直列抵抗を求めた。結果を表4に示す。

【表3】

番号	電極	接着剤	番号	電極	接着剤
1-1	電極1	接着剤1	3-1	電極3	接着剤1
1-2	電極1	接着剤2	3-2	電極3	接着剤2
1-3	電極1	接着剤3	3-3	電極3	接着剤3
1-4	電極1	接着剤4	3-4	電極3	接着剤4
2-1	電極2	接着剤1	4-1	電極4	接着剤1
2-2	電極2	接着剤2	4-2	電極4	接着剤2
2-3	電極2	接着剤3	4-3	電極4	接着剤3
2-4	電極2	接着剤4	4-4	電極4	接着剤4

【表4】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)	番号	等価直列抵抗 (mΩ)
1-1	1000	3-1	1300
1-2	1100	3-2	1400
1-3	120	3-3	150
1-4	130	3-4	160
2-1	110	4-1	117
2-2	120	4-2	130
2-3	13	4-3	18
2-4	24	4-4	29

【0030】実施例2

中で試料番号1-2、1-3、2-2、2-3、3-2、3-3、4-2、4-3を使い、正極及び負極を作

製(10mmφ)し、30wt%の H_2SO_4 水溶液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表5に示す。又、200Aの電流を充放電させた後の電極の外観について、結果を表18に示す。

【表5】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)
1-2	18.0
1-3	1.8
2-2	1.8
2-3	0.8
3-2	18.0
3-3	2.1
4-2	1.9
4-3	1.2

* 【0031】 実施例3

フェノール樹脂粉末(平均粒径10μm)、活性炭粉末(平均粒径10μm、比表面積1800m²/g)及び膨張黒鉛粉末(平均粒径8μm)を混合した。組成を表6に示す。この活性炭混合物をボールミルで24時間攪はんし混合した。その後、内寸が50mm角の型枠内に入れ、100℃で30分間、30kg/cm²の圧力で加圧成形し、この成型物を窒素ガス雰囲気下で900℃まで焼成して、厚み1mmの板状電極を作製した。表2に示す導電性接着剤と表7に示す組み合わせで接着した。

【表6】

番号	活性炭	フェノール樹脂	膨張黒鉛
電極5	100	0.5	0.01
電極6	100	0.5	1000
電極7	100	100	0.01
電極8	100	100	1000

*

【表7】

番号	電極	接着剤
5-1	電極5	接着剤2
5-2	電極5	接着剤3
6-1	電極6	接着剤2
6-2	電極6	接着剤3
7-1	電極7	接着剤2
7-2	電極7	接着剤3
8-1	電極8	接着剤2
8-2	電極8	接着剤3

番号	等価直列抵抗 (mΩ)
5-1	1400
5-2	150
6-1	152
6-2	20
7-1	1700
7-2	190
8-1	162
8-2	28

30

【0032】次に正極及び負極にこれらの成形板(10mmφ)を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例1と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。結果を表8に示す。

【表8】

【0033】 実施例4

上記実施例1で用いた接着剤の組成の中で、膨張黒鉛の代わりにグラファイト粉末(平均粒径10μm)を用いて接着剤を作製した。その組成を表9に示す。そして、表10に示す組み合わせで上記接着剤を用いて、実施例1で作製した分極性電極とガラス状炭素(日清紡製)とを接着した。

【表9】

40

	樹脂	グラファイト	溶媒
接着剤5	100	0.01	10
接着剤6	100	0.01	200
接着剤7	100	5000	10
接着剤8	100	5000	200

*【表10】

*

番号	電極	接着剤	番号	電極	接着剤
9-1	電極1	接着剤5	11-1	電極3	接着剤5
9-2	電極1	接着剤6	11-2	電極3	接着剤6
9-3	電極1	接着剤7	11-3	電極3	接着剤7
9-4	電極1	接着剤8	11-4	電極3	接着剤8
10-1	電極2	接着剤5	12-1	電極4	接着剤5
10-2	電極2	接着剤6	12-2	電極4	接着剤6
10-3	電極2	接着剤7	12-3	電極4	接着剤7
10-4	電極2	接着剤8	12-4	電極4	接着剤8

【0034】正極及び負極にこれらの接着品を用い、1
 モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートの
 プロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層

※層キャパシタを製作し、実施例1と同様の方法で等価直
 列抵抗を測定した。結果を表11に示す。

【表11】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)	番号	等価直列抵抗 (mΩ)
9-1	3100	11-1	4160
9-2	3460	11-2	4340
9-3	380	11-3	480
9-4	400	11-4	490
10-1	350	12-1	387
10-2	390	12-2	410
10-3	42	12-3	56
10-4	77	12-4	90

【0035】実施例5
 フェノール樹脂粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）と活性炭（平
 均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$ ）とを混合
 した。その組成を表12に示す。この活性炭混合物をボ
 ールミルで24時間攪はんし混合した。その後、内寸が
 50mm 角の型枠内に入れ、 100°C で30分間、 30
 kg/cm^2 の圧力で加圧成形し、この成型物を窒素ガ
 ス雰囲気下 900°C まで焼成して厚み 1mm の板状電極
 を作製した。表12の電極と表2の導電性接着剤とを表
 13に示す組み合わせで接着した。

【表12】

40

番号	活性炭	フェノール樹脂
電極9	100	0.5
電極10	100	100

【表13】

50

番号	電極	接着剤
13-1	電極 9	接着剤 2
13-2	電極 9	接着剤 3
14-1	電極 10	接着剤 2
14-2	電極 10	接着剤 3

【0036】次に正極及び負極にこれらの成形板（10 mmφ）を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表14に示す。

【表14】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)
13-1	8600
13-2	5200
14-1	3700
14-2	3100

【0037】比較例1

実施例5で用いた分極性電極（表12）と、実施例4で用いた接着剤を表15に示す組み合わせでガラス状炭素（日清紡社製）と接着した。正極及び負極にこれらの接着品を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表16に示す。

【表15】

番号	電極	接着剤
16-1	電極 9	接着剤 5
16-2	電極 9	接着剤 6
16-3	電極 9	接着剤 7
16-4	電極 9	接着剤 8
17-1	電極 10	接着剤 5
17-2	電極 10	接着剤 6
17-3	電極 10	接着剤 7
17-4	電極 10	接着剤 8

【表16】

番号	等価直列抵抗 (Ω)
16-1	130
16-2	148
16-3	16
16-4	18
17-1	62
17-2	64
17-3	8
17-4	9

【0038】比較例2

比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品を用い、30wt%のH₂SO₄水溶液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表17に示す。

20 【表17】

番号	等価直列抵抗 (Ω)
16-1	6.5
16-2	6.7
16-3	0.8
16-4	0.9
17-1	2.8
17-2	2.9
17-3	0.4
17-4	0.6

【0039】又、200Aの電流を充放電させた後の電極の外観について、結果を表18に示す。

【表18】

15	
番号	外 観
1-2	異常なし
1-3	異常なし
2-2	異常なし
2-3	異常なし
3-2	異常なし
3-3	異常なし
4-2	異常なし
4-3	異常なし
16-1	電極がボロボロに崩壊していた
16-2	電極がボロボロに崩壊していた
16-3	電極がボロボロに崩壊していた
16-4	電極がボロボロに崩壊していた
17-1	電極がボロボロに崩壊していた
17-2	電極がボロボロに崩壊していた
17-3	電極がボロボロに崩壊していた
17-4	電極がボロボロに崩壊していた

【0040】実施例6

実施例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で1-2及び2-3を用い、30wt%の H_2SO_4 水溶液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、1000サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表1*

番号	等価直列抵抗 mΩ				電解液
	サイクル数				
	1	100	500	1000	
1-2	18.0	18.1	18.1	18.5	H
2-3	0.8	0.8	0.8	0.9	H
1-1	1000	1000	1000	1000	T
7-1	1700	1700	1700	1700	T
13-1	8600	8600	8600	8600	T
16-1	6500	52100	164300	*	H
17-3	400	4200	21000	*	H
17-4	9000	78000	262000	*	T

電解液 H: 30wt%の H_2SO_4 水溶液

T: 1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロートの
プロピレンカーボネート溶液

* : 電極と集電体が剥離して測定不可能

【0044】

【発明の効果】本発明は以上のとおりであり、内部抵抗

* 9に示す。

【0041】実施例7

実施例1、3及び5で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で1-1、7-1及び13-1を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、1000サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に示す。

10

【0042】比較例3

比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で16-1及び17-3を用い、30wt%の H_2SO_4 水溶液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、1000サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に示す。

【0043】比較例4

20 比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で17-4を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、1000サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に示す。

【表19】

が低く、粉落ちがなく、静電容量が大きい電気二重層キャパシタを提供するものである。

【手続補正書】

【提出日】平成7年2月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項3】導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成すると共に、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項4】導電材料が液体不透過性のものである請求項1乃至3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項5】活性炭が粉末状、粒状、繊維状のものである請求項1又は3に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】非晶質炭素材料が、ポリカルボジミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を非酸化性雰囲気下で焼成することにより得られるものである請求項1又は3に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項7】炭素材が、主としてポリカルボジミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性雰囲気下で焼成することにより非晶質炭素材料となる熱硬化性樹脂、活性炭及び膨張黒鉛よりなる混合物を、非酸化性雰囲気下で焼成することにより得られるものである請求項1又は3に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項8】混合物における活性炭と膨張黒鉛の比率が、活性炭の100重量部に対して膨張黒鉛が0.01～1000重量部である請求項7に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項9】混合物における活性炭と非酸化性雰囲気下で焼成することにより非晶質炭素材料となる熱硬化性樹脂の比率が、活性炭の100重量部に対して熱硬化性樹

脂が0.5～100重量部である請求項7に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項10】樹脂が、ポリカルボジミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレン・サルフェート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ピッチ、ポリエチレンテレフタレート（PBT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、イソブチレン・イソブレンゴム共重合体ゴム、ブタジエンゴム、スチレンゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、ふっ素ゴム、ポリビニルブチラール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースより選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項11】導電性接着剤が、溶媒を含んでなるものである請求項2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項12】溶媒が、トルエン、アセトン、水、メタノール、エタノール、プロパノール、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ブロムクロロメタン、ジアセトン、ジメチルホルムアミド、エチルエーテル、クレゾール、キシレン、クロロホルム、ブタノール、ジメチルエーテルより選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項11に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項13】導電性接着剤における樹脂及び膨張黒鉛の比率が、樹脂の100重量部に対して膨張黒鉛が0.01～5000重量部である請求項2に記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電気二重層キャパシタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、小型で大容量のキャパシタとしてマイコンのメモリ等のバックアップ用電源として用いられているが、現在商品化されている電気二重層キャパシタは、内部抵抗が高いためにせいぜい数mA程度までの放電電流しかできず、従って、内部抵抗が低く、数A～数百Aの大電流を瞬時に放電することのできる電気二重層キャパシタの開発が望まれているのが現状である。

【0003】従来より、電気二重層キャパシタ用の分極性電極については、大電流を放電することのできる分極性電極を提供するためにさまざまな提案がなされており、例えば、活性炭粉末を電解液と混合してペースト状にしたもの（特開平1-102914号公報参照）や、

活性炭素繊維（特開平3-141629号公報参照）又はブロック状のカーボンフォームを試したものの（特開平3-141629号公報参照）、或いは、バインダとしてポリエチレン、ポリプロピレンを用いたもの（特開平4-2062号公報参照）や、ポリアセン等のポリマーを用いたもの（特開平4-288361号公報参照）の使用が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記活性炭粉末や活性炭素繊維を用いた分極性電極には、活性炭固士の接触が弱いため内部抵抗が高くなったり、或いは、粉落ちや繊維の脱落による容量の低下といった問題があり、上記ブロック状のカーボンフォームを賦活することによって得た分極性電極では、内部抵抗の低下や粉落ち等の問題は解決できるものの、賦活が表面にとどまって内部まで十分に行われないために、単位体積又は単位重量当たりの静電容量を大きくすることが困難という難点がある。又、バインダにポリエチレン、ポリプロピレン等を用いたものは、活性炭の吸着性能の低下が著しく、ポリアセンを用いたものはポリアセンの導電性が低いために内部抵抗が高く、更に、ポリアセンは耐薬品性が低く、サイクル寿命が短いという欠点があり、改善が望まれていた。

【0005】又、内部抵抗を下げることを意図して、グラファイト粉末或いは金属粉末を導電化剤として電極に混入することと考えられが、グラファイト粉末は、充放電の際、グラファイト層間にイオンをインターカレーションする性質を持っており、このインターカレーションの繰り返しによりグラファイトが崩壊を起こすため、実際には使用することができず、金属粉末は、一部の高価な貴金属を除き、強酸、強アルカリの電解液中でイオン化して電解液中に溶出してしまい、やはり実際には使用することができない。

【0006】更に、ガラス炭素等の液体不透過性の導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着することも提案されていて、このような導電性接着剤に用いられている導電性フィラーとしては、例えば、特開平5-074658号公報ではグラッシーカーボン、グラファイト粉末、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト繊維が挙げられているが、グラッシーカーボンは導電性が低いといった欠点があり、黒鉛粉末、グラファイト短繊維では、充放電の際に層間にイオンをインターカレーションする性質を持っており、このインターカレーションの繰り返しによりグラファイトは崩壊を起こし、導電フィラーとして実際には使用することができず、又、ケッチェンブラックは高価であり、アセチレンブラックはかさ高く、単位体積当たりに混入できる量が少なくなってしまうという欠点があった。

【0007】本発明は、上記従来の欠点を克服し、内部

抵抗が低く且つ放電を重ねてもこの低い内部抵抗の変化がなく長寿命の電気二重層キャパシタを提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を解決するために本発明が採用した電気二重層キャパシタは、導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨脹黒鉛よりなる炭素材により形成したことを特徴とするか、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨脹黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とするか、或いは、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨脹黒鉛よりなる炭素材により形成すると共に、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨脹黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とするものである。

【0009】即ち、本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、膨脹黒鉛は十分に層間が開いているので、充放電を繰り返してもインターカレーションによる層間の膨張収縮を起こさないという特性を有しており、膨脹黒鉛を含有している分極性電極や導電性接着剤は、充放電の繰り返しを行っても層間化合物の生成による形状の崩壊がなく、従って内部抵抗の低下がなく、しかも長寿命の電気二重層キャパシタができるのではないかとする着想を得、更に研究を続けた結果、本発明を完成させたものである。

【0010】以下に本発明を具体的に説明する。

【0011】本発明の電気二重層キャパシタは、上記のとおり、液体不透過性の導電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用いて接着して構成されるタイプのものであるので、まず、この分極性電極について説明する。

【0012】本発明で使用する分極性電極は、主として活性炭、非晶質炭素及び膨脹黒鉛よりなる炭素材により形成されるものであり、これらのうちの活性炭としては、オガ屑、椰子がら等の天然植物、又は、石灰、石油等から得られる芳香族多環縮合物、或いは、フェノール系、アクリル系、芳香族ポリアミド系、セルロース系等の合成樹脂を炭化し、常法によって賦活したものを挙げることができ、特に限定はされない。又、上記活性炭の形状としては、粉末状、粒状、繊維状等の任意のものを挙げることができ、その比表面積も特に限定されないが、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

【0013】又、前記非晶質炭素（従来技術におけるバインダに相当する）は、例えば熱硬化性樹脂を非酸化性雰囲気で焼成したものであり、従来より公知の炭素材である。非晶質炭素を製造するための原料となる熱硬化性樹脂としては、ポリカルボジミド樹脂、フェノール樹脂、フuran樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、特に限定されない。

【0014】残る成分である膨張黒鉛も従来より公知のものであり、天然の鱗片状黒鉛に濃硝酸と濃硫酸の混酸、及び、塩素酸カリウム、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム等の強力な酸化剤を併用して湿式酸化し、この湿式酸化した黒鉛を900℃以上の高温で急熱することにより黒鉛の層間に含まれていた酸化剤を分解し、50倍から300倍に層間を膨張させた黒鉛であり、本発明ではその粉末を使用する。

【0015】上記活性炭と膨張黒鉛との量比は、目的とする分極性電極の物性等により決定すればよいが、例えば、活性炭100重量部に対して膨張黒鉛粉末を0.01~1000重量部、好ましくは、0.1~500重量部使用するという範囲を挙げることができる。

【0016】又、活性炭と非晶質炭素となる樹脂との量比も、目的とする分極性電極の物性等により決定すればよいが例えば、活性炭100重量部に対して非晶質炭素となる樹脂を0.5~100重量部、好ましくは、1~50重量部使用するという範囲を挙げることができる。

【0017】本発明で使用する前記分極性電極は、以下に説明する方法により、その主成分たる活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛粉末を複合することにより製造される。即ち、まず、前記活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛粉末を混合して活性炭混合物を得るのであり、この混合工程では、通常の工業的な混合方法、例えば、攪拌棒、ニーダー、ボールミル、サンブルミル、ミキサー、スタティックミキサー、リボソミキサー等による方法を採用することができる。

【0018】次に、この活性炭混合物を、必要に応じ所定の大きさに成型するのであって、この成型工程は、加圧成型、静水圧成型、押し出し成型、射出成型、ベルトプレス、プレス加熱、ロールプレスなど従来公知の方法によつて行うことができる。

【0019】上記のようにして得られた成型体を次に焼成する。この焼成工程は、従来公知のいずれの方法によつてもよく、例えば、真空、或いはアルゴン、窒素等の非酸化性雰囲気下で行うことができる。尚、この工程での焼成温度に上限はないが、600~3000℃、好ましくは、700~1500℃で行うことが望ましく、3000度より高い温度での焼成は焼却炉の酸化消耗が激しくなり現実的ではなく、600度より低い温度での焼成では電極の内部抵抗が高くなり容量が低下する。

【0020】このようにして得られた本発明の分極性電極は、そのまゝ或いは適宜に裁断することにより、電気二重層キャパシタ用の分極性電極として使用することができる。

【0021】このようにして製造された本発明の分極性電極を、以下に説明する導電性接着剤を用いて接着する。即ち、本発明で用いられる導電性接着剤は、主として、すでに説明した膨張黒鉛及び樹脂よりなるものであり、これらの内の樹脂成分としては、ポリカルボジイミ

ド樹脂、フェノール樹脂、フuran樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレン・サルフェート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ビッチ、ポリエチレンテトラフルレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、イソブチレン-イソブレン共重合体ゴム、ブタジエンゴム、スチレンゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、ふっ素ゴム、ポリビニルブチラール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピル-メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースより選ばれた1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0022】又、上記導電性接着剤は、必要に応じ溶媒を含んでいてもよく、この溶媒成分としては、トルエン、アセトン、水、メタノール、エタノール、プロパノール、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ジクロクロロメタン、ジアセトン、ジメチルホルムアミド、エチルエーテル、クレゾール、キシレン、クロホルム、ブタノール、ジメチルエーテルより選ばれた1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0023】尚、上記導電性接着剤における、膨張黒鉛粉末、樹脂及び溶媒の量比は、目的とする適宜決定すればよいが、例えば、樹脂100重量部に対して、膨張黒鉛粉末を0.01~5000重量部、溶媒を0~200重量部という範囲を挙げることができる。

【0024】本発明では、上記分極性電極を、上記導電性接着剤を用いて導電材料に接着し、適宜の電解液を含浸することにより、目的とする電気二重層キャパシタを製造するものであり、この際、更に適当な温度で熱処理を行つてもよいし、或いは熱プレスを行つてもよい。尚、本発明で用いられる導電材料としては、ガラス状炭素、導電性ゴム、導電性プラスチック等の液体不透過性の素材を例示することができる。尚、電解液としては、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、スルホラネ、ニトロメタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、又はこれらの混合溶液に、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、テトラアルキルアンモニウム、テトラフルオロボレートを溶解した有機電解液、又は、水にKOH、NaOH、H₂SO₄、HCl、HNO₃、ZnCl₂、ZnBr₂を溶解した水性電解液を例示することができる。

【0025】又、本発明では、上記分極性電極を、上記説明した導電性接着剤以外の導電性接着剤を用いて導電材料に接着してもよいし、上記説明した分極性電極以外の分極性電極を、上記説明した導電性接着剤を用いて導電材料に接着してもよい。

【0026】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0027】実施例1

ポリカルボジイミド樹脂粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）、膨張黒鉛粉末（平均粒径 $8\mu\text{m}$ ）及び活性炭粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$ ）を混合した。その組成を表1に示す。この活性炭混合物をボールミルで24時間混合した。その後、内寸が 50mm 角の型枠に入れ、 100°C で30分間、 $3.0\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧*

*力で加圧成形し、この成型物を窒素ガス雰囲気下で 900°C まで焼成して、厚み 1mm の板状電極を作製した。

【0028】次に膨張黒鉛粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）、ポリカルボジイミド樹脂粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）及び水を混合し、導電性接着剤を作製した。その組成を表2に示す。

【表1】

番号	活性炭	ポリカルボジイミド樹脂	膨張黒鉛
電極1	100	0.5	0.01
電極2	100	0.5	1000
電極3	100	100	0.01
電極4	100	100	1000

【表2】

※ ※

番号	ポリカルボジイミド樹脂	膨張黒鉛	溶媒
接着剤1	100	0.01	10
接着剤2	100	0.01	200
接着剤3	100	5000	10
接着剤4	100	5000	200

【0029】導電材料としてガラス状炭素（日清紡炭製）を用い、表3に示す組み合わせで導電材料と上記分極性電極とを上記導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着品を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製し★

★た。1kHz、10mAの定電流をこのキャパシタに流し、電極電の電圧より等価直列抵抗を求めた。結果を表4に示す。

【表3】

番号	電極	接着剤	番号	電極	接着剤
1-1	電極1	接着剤1	3-1	電極3	接着剤1
1-2	電極1	接着剤2	3-2	電極3	接着剤2
1-3	電極1	接着剤3	3-3	電極3	接着剤3
1-4	電極1	接着剤4	3-4	電極3	接着剤4
2-1	電極2	接着剤1	4-1	電極4	接着剤1
2-2	電極2	接着剤2	4-2	電極4	接着剤2
2-3	電極2	接着剤3	4-3	電極4	接着剤3
2-4	電極2	接着剤4	4-4	電極4	接着剤4

【表4】

番号	等価直列抵抗 ($m\Omega$)	番号	等価直列抵抗 ($m\Omega$)
1-1	1000	3-1	1300
1-2	1100	3-2	1400
1-3	120	3-3	150
1-4	130	3-4	160
2-1	110	4-1	117
2-2	120	4-2	130
2-3	13	4-3	18
2-4	24	4-4	29

【0030】実施例2

実施例1で作製した分極性電極と接着剤の組み合わせの中で試料番号1-2、1-3、2-2、2-3、3-2、3-3、4-2、4-3を使い、正極及び負極を作製(10mm ϕ)し、30wt%の H_2SO_4 水溶液を真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表5に示す。又、200Aの電流を充放電させた後の電極の外観について、結果を表18に示す。

【表5】

番号	等価直列抵抗 ($m\Omega$)
1-2	18.0
1-3	1.8
2-2	1.8
2-3	0.8
3-2	18.0
3-3	2.1
4-2	1.9
4-3	1.2

*【0031】実施例3

フェノール樹脂粉末(平均粒径10 μm)、活性炭粉末(平均粒径10 μm 、比表面積1800 m^2/g)及び膨張黒鉛粉末(平均粒径8 μm)を混合した。組成を表6に示す。この活性炭混合物をボールミルで24時間攪はんし混合した。その後、内寸が50mm角の型枠内に入れ、100℃で30分間、30 kg/cm^2 の圧力で加圧成形し、この成型物を窒素ガス雰囲気下で900℃まで焼成して、厚み1mmの板状電極を作製した。得られた板状電極とガラス状カーボン(日清紡製)とを、表2に示す導電性接着剤により、表7に示す組み合わせで接着した。

【表6】

*

番号	活性炭	フェノール樹脂	膨張黒鉛
電極5	100	0.5	0.01
電極6	100	0.5	1000
電極7	100	100	0.01
電極8	100	100	1000

【表7】

番号	電極	接着剤
5-1	電極5	接着剤2
5-2	電極5	接着剤3
6-1	電極6	接着剤2
6-2	電極6	接着剤3
7-1	電極7	接着剤2
7-2	電極7	接着剤3
8-1	電極8	接着剤2
8-2	電極8	接着剤3

【0032】次に正極及び負極にこれらの成形板（10 mmφ）を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例1と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。結果を表8に示す。

【表8】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)
5-1	1400
5-2	150
6-1	152
6-2	20
7-1	1700
7-2	190
8-1	162
8-2	28

* 【0033】実施例4

上記実施例1で用いた接着剤の組成の中で、膨張黒鉛の代わりにグラファイト粉末（平均粒径10μm）を用いて接着剤を作製した。その組成を表9に示す。そして、表10に示す組み合わせで上記接着剤を用いて、実施例1で作製した分極性電極とガラス状炭素（日清紡製）とを接着した。

【表9】

	樹脂	グラファイト	溶媒
接着剤5	100	0.01	10
接着剤6	100	0.01	200
接着剤7	100	5000	10
接着剤8	100	5000	200

【表10】

番号	電極	接着剤	番号	電極	接着剤
9-1	電極1	接着剤5	11-1	電極3	接着剤5
9-2	電極1	接着剤6	11-2	電極3	接着剤6
9-3	電極1	接着剤7	11-3	電極3	接着剤7
9-4	電極1	接着剤8	11-4	電極3	接着剤8
10-1	電極2	接着剤5	12-1	電極4	接着剤5
10-2	電極2	接着剤6	12-2	電極4	接着剤6
10-3	電極2	接着剤7	12-3	電極4	接着剤7
10-4	電極2	接着剤8	12-4	電極4	接着剤8

【0034】正極及び負極にこれらの接着剤を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直

列抵抗を測定した。結果を表11に示す。

【表11】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)	番号	等価直列抵抗 (mΩ)
9-1	3100	11-1	4160
9-2	3460	11-2	4340
9-3	380	11-3	480
9-4	400	11-4	490
10-1	350	12-1	387
10-2	390	12-2	410
10-3	42	12-3	56
10-4	77	12-4	90

【0035】実施例5

フェノール樹脂粉末 (平均粒径 $10\mu\text{m}$) と活性炭 (平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$) とを混合した。その組成を表12に示す。この活性炭混合物をボールミルで24時間攪はんし混合した。その後、内寸が50mm角の型枠内に入れ、 100°C で30分間、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形し、この成型物を窒素ガス雰囲気下 900°C まで焼成して厚み1mmの板状電極を作製した。表12の電極とガラス状カーボン (巨清紡製) とを、表2の導電性接着剤により、表13に示す組み合わせで接着した。

【表12】

番号	活性炭	フェノール樹脂
電極 9	100	0.5
電極 10	100	100

【表13】

番号	電極	接着剤
13-1	電極 9	接着剤2
13-2	電極 9	接着剤3
14-1	電極 10	接着剤2
14-2	電極 10	接着剤3

【0036】次に正極及び負極にこれらの成形板 ($10\text{mm}\phi$) を使い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表14に示す。

【表14】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)
13-1	8600
13-2	5200
14-1	3700
14-2	3100

【0037】比較例1

実施例5で用いた分極性電極 (表12) と、実施例4で用いた接着剤を表15に示す組み合わせでガラス状炭素 (巨清紡製) と接着した。正極及び負極にこれらの接着剤を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表16に示す。

【表15】

番号	電極	接着剤
16-1	電極 9	接着剤5
16-2	電極 9	接着剤6
16-3	電極 9	接着剤7
16-4	電極 9	接着剤8
17-1	電極 10	接着剤5
17-2	電極 10	接着剤6
17-3	電極 10	接着剤7
17-4	電極 10	接着剤8

【表16】

番号	等価直列抵抗 (Ω)
16-1	130
16-2	148
16-3	16
16-4	18
17-1	62
17-2	64
17-3	8
17-4	9

【0038】比較例2

比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品を用い、30wt%の H_2SO_4 水溶液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を17に示す。

【表17】

番号	等価直列抵抗 (Ω)
16-1	6.5
16-2	6.7
16-3	0.8
16-4	0.9
17-1	2.8
17-2	2.9
17-3	0.4
17-4	0.6

【0039】又、200Aの電流を充放電させた後の電極の外観について、結果を表18に示す。

【表18】

番号	外 観
1-2	異常なし
1-3	異常なし
2-2	異常なし
2-3	異常なし
3-2	異常なし
3-3	異常なし
4-2	異常なし
4-3	異常なし
16-1	電極がポロポロに崩壊していた
16-2	電極がポロポロに崩壊していた
16-3	電極がポロポロに崩壊していた
16-4	電極がポロポロに崩壊していた
17-1	電極がポロポロに崩壊していた
17-2	電極がポロポロに崩壊していた
17-3	電極がポロポロに崩壊していた
17-4	電極がポロポロに崩壊していた

【0040】実施例6

実施例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で1-2及び2-3を用い、30wt%の H_2SO_4 水溶液を真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、1000サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に示す。

【0041】実施例7

実施例1、3及び5で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で1-1、7-1及び13-1を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、1000サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に示す。

【0042】比較例3

比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で16-1及び17-3を用い、30wt%の H_2SO_4 水溶液に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、1000サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に示す。

【0043】比較例4

比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で17-4を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、1000サ

イクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例 *【表19】

1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル

ル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に示す。*

番号	等価直列抵抗 mΩ				電解液
	サイクル数				
	1	100	500	1000	
1-2	18.0	18.1	18.1	18.5	H
2-3	0.8	0.8	0.8	0.9	H
1-1	1000	1000	1000	1000	T
7-1	1700	1700	1700	1700	T
13-1	8600	8600	8600	8600	T
16-1	6500	52100	164300	*	H
17-3	400	4200	21000	*	H
17-4	9000	78000	262000	*	T

電解液 H: 30wt%の H_2SO_4 水溶液

T: 1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロートの

プロピレンカーボネート溶液

* : 電極と集電体が剥離して測定不可能

【0044】

【発明の効果】本発明は以上のとおりであり、内部抵抗

が低く、粉落ちがなく、静電容量が大きい電気二重層キャパシタを提供するものである。